

POLYAMIDE-BASED RESIN FOAM AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP2000103960
Publication date: 2000-04-11
Inventor: SHINTO MASAHIRO; ASADA HIDESHI; YOSHIDA KENICHI
Applicant: SEKISUI PLASTICS
Classification:
- **international:** C08L77/00; C08J9/04; C08L77/00
- **european:**
Application number: JP19980277743 19980930
Priority number(s): JP19980277743 19980930

Abstract of JP2000103960

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a foamed board or sheet, made of a polyamide-based resin, obtained by uniformly and minutely foaming the resin, and having a small rate of the open cells, further to obtain the polyamide-based resin composition usable for producing such the foamed board or sheet, and to provide a method for producing them. **SOLUTION:** A compound having ≥ 3 carboxylic anhydride groups in one molecule, a copolymer of an α, β -unsaturated carboxylic anhydride and styrene and/or an olefin, or a polycarbonate resin is used as a modifier. The modifier is added to a polyamide-based resin, and melted and mixed to obtain a composition having 2,000-20,000 poise melt viscosity at the temperature 30 deg.C higher than the melting point of the original polyamide-based resin, ≥ 1.4 die-swelling ratio, and ≥ 2 g melt tension. The composition is foamed to obtain the objective foamed product.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-103960

(P2000-103960A)

(43)公開日 平成12年4月11日 (2000.4.11)

(51)Int.Cl.'

C 0 8 L 77/00

C 0 8 J 9/04

// C 0 8 L 77:00

識別記号

CFG

F I

C 0 8 L 77/00

C 0 8 J 9/04

テーマコード(参考)

4 F 0 7 4

CFG 4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平10-277743

(22)出願日

平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71)出願人 000002440

積水化成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72)発明者 新堂 雅浩

奈良県橿原市雲梯町386-31

(72)発明者 浅田 英志

奈良県奈良市西紀寺町35-7-105

(72)発明者 吉田 賢一

奈良県奈良市白毫寺町8-1

(74)代理人 100061848

弁理士 酒井 正美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド系樹脂発泡体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 均一微細に発泡していて、しかも連続気泡率の小さいポリアミド系樹脂製の発泡板又はシートを提供しようとするものであり、またそのような発泡板又は発泡シートを製造するためのポリアミド系樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供しようとする。

【解決手段】 1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び/又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂を改質剤として用い、ポリアミド系樹脂にこの改質剤を加えて溶融混練し、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度において、2,000~20,000ポイズの溶融粘度と、1.4以上の大イスウェル比と、2g以上の溶融張力を持った組成物を作り、これを発泡させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系樹脂に改質剤を加えて改質した樹脂であって、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度における溶融粘度が2,000～20,000ポイズ、ダイスウェル比が1.4以上、溶融張力が2g以上であることを特徴とする、発泡用ポリアミド系樹脂。

【請求項2】 ポリアミド系樹脂に改質剤を加え、得られた混合物を溶融混練して改質樹脂とし、改質樹脂に、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度において、2,000～20,000ポイズの溶融粘度と、1.4以上のダイスウェル比と、2g以上の溶融張力を持たせることを特徴とする、発泡用ポリアミド系樹脂の製造方法。

【請求項3】 ポリアミド系樹脂を改質剤により改質した樹脂よりなり、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度における溶融粘度が2,000～20,000ポイズであって、ダイスウェル比が1.4以上、溶融張力が2g以上である改質樹脂を、発泡剤により発泡させてなるポリアミド系樹脂発泡体。

【請求項4】 ポリアミド系樹脂に改質剤を加え、得られた混合物を溶融混練して改質樹脂とし、改質樹脂に、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度において、2,000～20,000ポイズの溶融粘度と、1.4以上のダイスウェル比と、2g以上の溶融張力を持たせ、これが押出機内で溶融状態にある間にこれに発泡剤を含ませ、得られた発泡性樹脂を低圧領域へ押し出して発泡させることを特徴とする、ポリアミド系樹脂発泡体の製造方法。

【請求項5】 改質剤が、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載の発泡用ポリアミド系樹脂。

【請求項6】 改質剤が、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂であることを特徴とする、請求項3に記載のポリアミド系樹脂発泡体。

【請求項7】 改質剤が、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂であることを特徴とする、請求項2又は4に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ポリアミド系樹脂の発泡体を作るに適したように改質された発泡用ポリアミド系樹脂、及びその改質された樹脂を発泡させて得られたポリアミド系樹脂発泡体、並びにその製造方法に

関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド系樹脂は、強靭で、耐摩耗性、潤滑性、耐薬品性、耐油性にすぐれている。従って、ポリアミド系樹脂を発泡体とすれば、得られた発泡体はこれらの特性を持った発泡体が得られる筈である。ところが、ポリアミド系樹脂は、結晶性の樹脂であるために、結晶融点付近で急激に溶融粘度を減少させる性質を持っている。このため、ポリアミド系樹脂は発泡に適した粘度を発現させにくく、従って発泡させることが困難である。そこで、ポリアミド系樹脂に色々な添加剤を加えて発泡に適した粘度を持つように改質し、これを発泡させようとする試みがなされた。ところが、これらの試みは何れも難点があつて、満足なポリアミド系樹脂発泡体を与えることができなかつた。

【0003】例えば、特開昭55-125127号公報は、ポリアミド系樹脂に金属イオン架橋 α -オレフィン系ポリマーを加えて混合物とし、この混合物を溶融し、これに発泡剤を圧入してポリアミド系樹脂発泡体を製造する方法を記載している。ところが、この方法では、添加剤として加える金属イオン架橋 α -オレフィン系ポリマーが、ポリアミド系樹脂100重量部に対して、40～90重量部もの大量でなければならないので、得られた発泡体はポリアミド系樹脂本来の特性を失つたものとなる。

【0004】また、特開昭61-195134号公報は、ナイロン4、6という特殊なポリアミド系樹脂を使用し、これを押し出し発泡させてポリアミド系樹脂発泡体とする方法を記載している。ところが、この公報が記載する方法は、ナイロン4、6樹脂の特殊性を利用したもので、一般的のポリアミド系樹脂に対して用いることができないし、また発泡体の形もロッド状のものに限られ、その他の形状のものを作ることができない。従つて、この方法は、一般的なポリアミド系樹脂発泡体の製造方法とはなり得ない。

【0005】また、特公平7-76285号公報は、ポリアミド系樹脂に架橋剤を加えて、得られた混合物を押し出し発泡させて発泡体とする方法を記載している。この場合、この公報は架橋剤として使用するものを酸二無水物と多官能エポキシ化合物とに限っている。酸二無水物とは、1分子中にカルボン酸無水物基を2個だけ含んでいる化合物である。

【0006】ところが、このような架橋剤を用いたのでは、発泡させるに足る高い溶融粘度をポリアミド系樹脂に与えることができなかつた。このため、上記公報が教える方法に従つて押し出し発泡を行つたのでは、押し出された樹脂が気泡を含んでいても、その気泡が潰れやすく、また押し出された樹脂を引っ張ると樹脂が千切れたり裂けたりするので、思い通りの形状の発泡体を得ることができなかつた。従つて、この公報が教える方法で

は、ロッド状の発泡体を作ることができるだけで、板又はシート状の発泡体を作ることはできなかった。

【0007】他方、ポリアミド系樹脂にビスフェノールAから作られたポリカーボネート樹脂を混合し、この混合物を加熱混練すると、ポリアミド系樹脂が架橋結合を起こして、混合物の溶融粘度が上昇することが知られている。それは1992年の雑誌、Journal of Polymer Science第46巻1887-1897頁に記載されている。しかし、この雑誌は、樹脂を発泡させることについて全く言及していない。

【0008】また、特公平8-5986号公報は、押出機にポリアミド系樹脂を入れて溶融し、これに発泡剤としてジメチルエーテルを圧入して、押し出し発泡させることを記載している。この方法によれば、均一な気泡を持った発泡体が得られるが、気泡が大きく平均1mm以上であるため、得られた発泡体は外観のよいものとはならない。この方法では、ロッド状発泡体のほかにシート状発泡体が得られたと記載しているが、この方法では押し出される発泡性組成物の粘度が低いために、引っ張ると気泡が破れるので、得られたシート状発泡体は連続気泡率の大きいものとなる。

【0009】このように、これまでのポリアミド系樹脂発泡体の製造方法では、均一微細に発泡していて、連続気泡率の小さいポリアミド系樹脂の発泡した板又はシートを得ることができなかった。連続気泡率の大きい発泡体は、熱や音の遮断性に乏しく、また強度も弱いので発泡体としては価値が低い。そのため、均一微細に発泡した板又はシートであって、しかも連続気泡率の小さい発泡体の出現が要望された。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上述のような要望に応じて生まれたものである。すなわち、この発明は、均一微細に発泡していて、しかも連続気泡率の小さいポリアミド系樹脂製の発泡板又はシートを提供しようとするものであり、またそのような発泡板又は発泡シートを製造するためのポリアミド系樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】これまでポリアミド系樹脂を発泡させるために、これに架橋剤を加えて溶融粘度を改良することが試みられて来たが、この発明者はこれまでの試みが試行錯誤の繰り返しに過ぎず、科学的且つ系統的でないことに気付いた。そこで、この発明者は、ポリアミド系樹脂がどのような溶融粘度を持ったときに、これを発泡させることができるかを検討し、発泡させるのに必要な溶融粘度の範囲を規定することから検討を始めた。

【0012】さらに、この発明者は、ポリアミド系樹脂を押し出し発泡させて、良好な発泡板又は発泡シートとするためには、溶融粘度のほかに何が必要なのかを検討

した。その結果、この発明者は、押し出し発泡によってポリアミド系樹脂の良好な発泡板又はシートを得るには、ポリアミド系樹脂のダイスウェル比と、溶融張力とが一定値以上であることが必要なことを見出した。

【0013】すなわち、この発明者は、ポリアミド系樹脂を発泡させるには、ポリアミド系樹脂に改質剤を加えて溶融混練することにより、ポリアミド系樹脂を改質することを目指すが、その際、改質の目的としては、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度において、2,000~20,000ポイズの溶融粘度を持ち、また1.4以上のダイスウェル比と、2g以上の溶融張力とを持つことを目指すべきであることを突き止めた。しかも、これまで、このような溶融粘度とダイスウェル比と溶融張力とを持ったポリアミド系樹脂が入手できないために、良好な発泡板又は発泡シートが得られないことを確認した。

【0014】また、この発明者は、上述のような溶融粘度、ダイスウェル比及び溶融張力を持った発泡用ポリアミド系樹脂を得るために、改質剤として、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、α、β-不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び/又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂を用い、この改質剤をポリアミド系樹脂と混合し、この混合物を加熱溶融して作るのが適していることを見出した。この発明はこのような知見に基づいて完成されたものである。

【0015】この発明は、まずポリアミド系樹脂が格別に改質されていて、これを溶融してこれに発泡剤を圧入すれば、直ちに発泡体を作ることができる発泡用ポリアミド系樹脂を提供するものである。この発泡用樹脂は、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度における溶融粘度が2,000~20,000ポイズで、ダイスウェル比が1.4以上、溶融張力が2g以上であることを特徴とするものである。

【0016】また、この発明は、上述の発泡用ポリアミド系樹脂の製造方法をも提供するものである。その製造方法は、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、α、β-不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び/又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂を加え、得られた混合物を加熱下に混練することを特徴とするものである。

【0017】また、この発明は上述の発泡用ポリアミド系樹脂が発泡して得られた発泡体をも提供するものである。この発泡体に関する発明は、ポリアミド系樹脂に改質剤を加えて改質した樹脂よりなり、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度における溶融粘度が2,000~20,000ポイズであり、ダイスウェル比が1.4以上、溶融張力が2g以上である改質樹脂を、発泡剤により発泡させてなることを特徴とするものである。

【0018】さらに、この発明は、ポリアミド系樹脂発泡体の製造方法を提供するものである。その製造方法は、ポリアミド系樹脂に改質剤を加え、得られた混合物を溶融混練して改質樹脂とし、改質樹脂に、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度において、2,000~20,000ポイズの溶融粘度と、1.4以上のダイスウェル比と、2g以上の溶融張力を持たせ、これが押出機内で溶融状態にある間にこれに発泡剤を含ませ、得られた発泡性樹脂を低圧領域へ押し出して発泡させることを特徴とするものである。

【0019】上記の製造方法において、改質剤としては、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂を用いるのが適している。

【0020】

【発明の実施の形態】この発明では、樹脂としてポリアミド系樹脂を用いる。ポリアミド系樹脂とは、酸アミド結合-CO-NH-を繰り返し単位に持った高分子物であって、一般にナイロンと呼ばれているものである。この樹脂は、ラクタムの開環重合、アミノカルボン酸の重締合、及びジアミンとジカルボン酸との重締合によって製造される。

【0021】ポリアミド系樹脂は、その製造の際のラクタムの炭素数、アミノカルボン酸の炭素数、ジアミン及びジカルボン酸の炭素数によって、ナイロン6、ナイロン6、6などと呼ばれる。例えば、ナイロン6はε-カプロラクタムの開環重合によって得られたポリアミド樹脂であり、ナイロン6、6はヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との重締合によって得られたポリアミド樹脂である。

【0022】この発明で用いることのできるポリアミド系樹脂は、ナイロン6、ナイロン6、6、ナイロン10、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6、12、ナイロン12、12、ナイロン4、6等である。これらのポリアミド系樹脂は、単独でも用いることができるが、また2種以上のものを混合して用いることもできる。

【0023】また、この発明では、ポリアミド系樹脂にその特性を損なわない範囲内で、他の樹脂を混合して用いることもできる。他の樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等である。他の樹脂は、ポリアミド系樹脂の50重量%以下とする。

【0024】ポリアミド系樹脂は、前述のように、発泡に適した粘度を維持させてくいために、これを発泡させることが困難である。この点を詳述すると次のとおりである。一般に、ポリアミド系樹脂を押出機内で溶融し、これに発泡剤を圧入して発泡性樹脂とし、この発泡性樹

脂を押出機の先端に取り付けた金型から押し出すと、押し出された樹脂は一旦気泡を生成するが、樹脂の粘度が低いためにその気泡はすぐに潰れてしまう。また、押し出された樹脂中に気泡が残留していても、樹脂の粘度が低いために、樹脂に僅かな力が加えられると、気泡が破れて樹脂が千切れたり裂けたりする。このために、押し出された樹脂を引っ張る必要がないロッド状の成形体は、発泡体として作ることができるが、板又はシート状の成形体は、押し出された樹脂を引き取る必要があるために、これを作ることができない。

【0025】とくに、押し出された樹脂を板状又はシート状にするためには、金型から出た樹脂をマンドレルに沿って進行させるか、又はロールの間に導いて、板状又はシート状に形を維持したり補正したりして、形を整えつつ発泡させ、その後に冷却しなければならない。ポリアミド系樹脂は粘度が低いために、金型からマンドレル又はロールに至るまでの間に、自重により垂れ下がるうとする。この垂れ下がりを防止するために無理に支えると、このためにまた気泡が潰れることになる。

【0026】押し出された樹脂をシートとしてマンドレルに沿って進行させるためには、板又はシートがマンドレルとの間で生じる摩擦抵抗に勝る大きな力でシートを引っ張る必要がある。このため、溶融粘度の小さい樹脂は、その引張力によって引き延ばされたり千切れたりする。また、押し出された樹脂をロールの間に通す場合には、押し出された樹脂を狭いロールの間隙内へ通さなければならないので、溶融粘度の小さい樹脂は、ロールの間で圧力を受けて気泡が潰されることになる。このような理由により、溶融粘度の小さいポリアミド系樹脂では、発泡した板又はシートを製造することができなかつたのである。

【0027】架橋剤として1分子中に2個のカルボン酸無水物基を持った化合物又は多官能エポキシ化合物を用い、これをポリアミド系樹脂に加えて溶融するという従来の方法は、ポリアミド系樹脂の溶融粘度を多少上昇させるだけで、発泡板又は発泡シートが得られる程度にまで溶融粘度を大きくすることができなかった。その溶融粘度は、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30°Cだけ高い温度においてたかだか1,000ポイズに過ぎなかった。

【0028】この発明は、改質剤として1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持った化合物、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体、又はポリカーボネート樹脂を加えて加熱し混練することにより、ポリアミド系樹脂を改質し、もとのポリアミド系樹脂の融点より30°Cだけ高い温度において2,000~20,000ポイズの溶融粘度を持った改質樹脂を得て、これによりポリアミド系樹脂の発泡板又はシートが得られることとしたのである。このことは、これまで知られていなかった。

【0029】この発明において、改質剤として用いることのできる化合物の1つは、上述のように、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持つた化合物である。この化合物は、例えばグリセロール（アンヒドロトリメリテート）である。このような3個以上のカルボン酸無水物基を持つた化合物は、2個のカルボン酸無水物基を持つた化合物に比べると、ポリアミド系樹脂の改質能力が格別に異なっている。なぜならば、ポリアミド系樹脂の架橋剤による架橋又は改質剤による改質は、ポリアミド系樹脂分子の端に架橋剤又は改質剤が結合することにより行われると考えられるところ、2個のカルボン酸無水物基を持つた架橋剤では三次元的に結合が起こる可能性がないが、3個のカルボン酸無水物基を持つた改質剤によると、ポリアミド系樹脂の分子が三次元的に結合して、分子が巨大化することとなるからである。

【0030】この発明において、改質剤として用いることのできる他の化合物は、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフィンとの共重合体である。 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、クロロ無水マレイン酸等が使用でき、スチレン及び／又はオレフィンとしてはスチレン、エチレン、プロピレン等を使用することができる。この共重合体の代表的なものは、無水マレイン酸とスチレン又はエチレンとの共重合体である。このような共重合体は市販されている。例えばエルファトケム社から販売されているSMA樹脂や、アーコケミカル社から販売されているダイラーク樹脂などである。共重合体としては、平均して1分子中に3～80重量%のカルボン酸無水物基を含んでいるものが好ましい。

【0031】この発明において用いることのできるさらに別の化合物は、ポリカーボネート樹脂である。一般的に云えばポリカーボネート樹脂とは、主鎖中に炭酸エステル結合-O-R-O-CO-を持った線状高分子物であるが、普通は上記RがビスフェノールAの核であるものを指している。ポリカーボネート樹脂はポリアミド系樹脂と混合することが困難だとされている。また、ポリアミド系樹脂にポリカーボネート樹脂を加えて行くと、その添加割合の変化によって、混合樹脂のメルトフロー率が減少したり増加したりすることが知られている。しかし、ポリカーボネート樹脂の添加によりポリアミド系樹脂の発泡を容易にすることは、この発明をもって嚆矢とする。

【0032】これらの改質剤は、単独で又は2種以上のものを混合して用いることができる。単独で混合する場合には、これら改質剤のポリアミド系樹脂に対する添加量は、次のようにする。すなわち、ポリアミド系樹脂100重量部に対し、1分子中に3個以上のカルボン酸無水物基を持つた化合物は、0.1～20重量部、そのうちでは0.5～15重量部とするのが好ましく、 α 、 β -不飽和カルボン酸無水物とスチレン及び／又はオレフ

インとの共重合体では、0.1～20重量部、そのうちでは0.5～15重量部とすることが好ましく、ポリカーボネート樹脂は0.1～10重量部、そのうちでは0.5～5重量部とすることが好ましい。

【0033】改質剤とポリアミド系樹脂との混合物は、一旦これをヘンシェルミキサー、カレンダーロール又は押出機等で混練して、ペレット状にすることもできる。こうしてペレット状にしたものは、次いでこれを押出機に入れて押し出し発泡させて発泡体にすることができる。このようにペレットにしないで、上記の混合物を直ちに押出機に入れて、押し出し発泡させることもできる。

【0034】上述のペレットは、改質剤の量を適当にするだけで、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度において、溶融粘度を2,000～20,000ポイズ、ダイスウェル比を1.4以上、溶融張力を2g以上のものとすることができます。こうして得られたペレットは、これを溶融しこれに発泡剤を含ませて適度の温度で押し出すと、押し出された樹脂は発泡するに適した粘度を持ったものとなる。このため、生成した気泡を潰すことなく気泡を樹脂内に残したまま、押し出された樹脂を引っ張ることができる。また、押し出された樹脂を引っ張っても千切れないので、そこで、この樹脂をマンドレルに沿い又はロール間に挟んで形を整えつつ、所望の形に成形し、冷却して任意の発泡成形体とすることができます。

【0035】ここで溶融粘度の測定は、次のようにして行う。上述のペレットについて溶融粘度を測定するには、ペレットを細かく粉碎し、110℃で3時間真空乾燥したのち、この粉碎物をもとのポリアミド系樹脂の融点より30℃だけ高い温度に加熱して、得られた溶融物の粘度を（株）東洋精機製作所製のキャビログラフを使用し、JIS K 7199に規定される方法に準じて測定する。この場合、キャビラリーは直径が1.0mm、長さが10mm、流入角度が90度のものを使用し、剪断速度が608秒⁻¹のときの見掛けの溶融粘度をもって溶融粘度とする。

【0036】溶融粘度を測定する試料が、既に発泡した発泡体であるときは、まず窒素雰囲気中で、もとのポリアミド系樹脂の融点よりも30℃だけ高い温度に保たれた熱板で3分間加圧し、気泡を除去して、非発泡の状態にする。その後、上述のペレットについてと全く同じように溶融粘度を測定する。なお、ここでポリアミド系樹脂の融点より30℃だけ高い温度とは、ポリアミド系樹脂がナイロン6である場合には250℃であり、ポリアミド系樹脂がナイロン66である場合には290℃である。

【0037】ダイスウェル比の測定は、上述の溶融粘度の測定と同様に、（株）東洋精機製作所製のキャビログラフを使用し、JIS K 7199に準じて測定す

る。用いるキャビラリーは、溶融粘度の測定のときと同様に直径が1.0mm、長さが10mm、流入角度が90度のものとし、キャビラリー出口より15mm離れた位置での吐出された樹脂の直径を測定し、その数値をキャビラリーの直径で割った比をダイスウェル比とする。

【0038】溶融張力の測定も、(株)東洋精機製作所製のキャビログラフを使用する。但し、ここで使用するキャビラリーは、直径が2.095mm、長さが8m、流入角度が90度のものである。所定の温度に加熱された樹脂をピストン速度10mm/分の一定の速度で紐状に押し出し、押出物を張力検出ブーリーに通し、巻き取り速度10m/分の送りロールに導いて巻き取り、その時の張力を読み取って、これを溶融張力(g)とする。但し、巻き取り速度が10m/分で紐状物が切断してしまい、このため測定が不可能となった場合には、切断しない引き取り速度での張力値を読み取り、これを溶融張力とする。

【0039】溶融粘度を2,000~20,000ポイズに限定した理由は、溶融粘度が2,000ポイズ未満では、押出発泡に適した押出圧力を維持することが困難となるだけでなく、圧力不足によって内部発泡を引き起こすからであり、逆に20,000ポイズを超えると、モーター負荷が高過ぎて押し出ししが困難となり、発泡を円滑に行うことができなくなるからである。

【0040】また、ダイスウェル比を1.4以上に限定した理由は、ダイスウェル比が1.4未満では、押出発泡時に樹脂が気泡破壊を制御するに充分な弾性を示さず、従って発泡させることが困難となるからである。また、ダイスウェル比が1.4未満では、押し出し発泡によって得られた発泡体を再び加熱して2次成形する場合に、発泡体を2次成形することが困難となるからである。ダイスウェル比は、厚みの大きい発泡体を得ようとする場合には、さらに大きいことが好ましく、例えば1.45以上、好ましくは1.5以上、またさらに高い発泡倍率のものを得ようとする場合には、1.6以上とすることが好ましい。但し、3.0以下であることが好ましい。

【0041】また、溶融張力を2g以上に限定した理由は、溶融張力が2g未満では、押し出された樹脂が気泡破棄を抑止するだけの張力を持たないために、気泡が潰れてしまうだけでなく、押し出された樹脂が自重で垂れ下がり切れてしまうからである。溶融張力は好ましくは4g以上、さらに好ましくは6g以上である。また高い発泡倍率のものを得ようとする場合には、10g以上とすることが好ましい。但し、100g以下とすることが好ましい。

【0042】この発明では、上述の改質樹脂を押出機に入れ、これを溶融してこれに発泡剤を含ませ、従来行って来たように押し出し発泡を行う。この場合に用いることのできる発泡剤は、これまでステレン系樹脂、オレフ

イン系樹脂を発泡させるのに通常用いられて来たものと同じものである。大別すれば、不活性ガス、ポリアミド系樹脂の軟化点より低い沸点を持った炭化水素、ハログン化炭化水素、ケトン類、エーテル類等を用いることができる。

【0043】この発明で発泡剤として用いることのできる不活性ガスは、炭酸ガス、窒素、空気等である。また、ポリアミド系樹脂の軟化点より低い沸点を持った炭化水素は、飽和脂肪族炭化水素と飽和脂環族炭化水素とに分けられるが、前者に属するものの例は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等であり、後者に属するものの例は、メチルシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン等である。ポリアミド系樹脂の軟化点より低い沸点を持ったハログン化炭化水素は、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン等である。ポリアミド系樹脂の軟化点より低い沸点を持ったケトン類は、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトンであり、エーテル類はジメチルエーテル、ジエチルエーテルである。

【0044】ポリアミド系樹脂は吸水性のものであるから、使用前にまず乾燥して水分を除いておくことが好ましい。それには、普通の除湿乾燥機を用い、例えば100°Cの空気を4時間程度循環させて水分を除くようとする。こうして乾燥した樹脂を上述の改質剤と混合する。この場合は、前述のように押出機を用いてペレットにてもよいが、また加熱ロールその他の混合機によりペレットにてもよく、さらにペレットとして取り出すことなく、引き続きこれに発泡剤を含ませて、押し出し発泡させてもよい。

【0045】押出機としては、單一スクリュを持った単軸押出機でも、2個のスクリュを持つ二軸押出機の何れをも用いることができる。二軸押出機は、2個のスクリュが互いに咬み合いながら同一方向に回転するものでも、内向きの異方向に回転するものでも、何れをも用いることができる。押し出し発泡させるとの押出機には、出口に近いバレルの一部に圧入口を設けて、ここから発泡剤を圧入するのが好ましい。

【0046】押出機の出口には金型を設ける。発泡体の形状として板又はシートを得ようとするときは、金型に板又はシートの断面に相当する開口を設ける。シートの場合には、円環状の開口を設けて、樹脂を円筒として押し出し、あとで円筒を切り開いてシートにすることができる。

【0047】金型の先方には、押出物の形を所望の形に整えるための成形具を付設する。成形具は、円環状の開口を設けた金型の場合には、円筒状のマンドレルとする。また、成形具は、1組又は複数組のロールが平行に配置されたものであってもよい。成形具は、初め円筒形であったものが次第に平面に移行するような、なだらか

な曲面形状のものであってもよい。

【0048】この発明の好ましい実施態様は、ポリアミド系樹脂を乾燥したのち、これに上述の改質剤を加えて得られた混合物を押出機に入れ、押出機内で混合物を加熱して溶融するとともに混練し、押出機のバレルに設けた圧入口から発泡剤を圧入して発泡性組成物とし、この発泡性組成物を押出機の出口に設けた金型の開口から、低圧領域例えれば大気中に押し出すことが好ましい。すると、ポリアミド系樹脂は改質されて上述のような溶融粘度、ダイスウェル比及び溶融張力を持ったものとなり、金型の開口から押し出された樹脂は自重によって垂れ下がって切れたりすることもなく、発泡ししかも生じた気泡を潰すことなくそのまま保持し、押し出された樹脂は進行に必要な程度の力を加えられただけでは、大きく変形することもなく進行し、所望の発泡体となる。

【0049】この発明においては、ポリアミド系樹脂を円滑に発泡するために、上述の改質剤と発泡剤のほかに、種々の添加剤を用いることができる。用いることのできる添加剤は、従来から熱可塑性樹脂の加工に用いられて来たものである。例えば、気泡核調整剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線劣化防止剤、耐候性向上剤、着色剤、結晶核剤、増粘剤などを用いることができる。

【0050】そのうちの気泡核調整剤について説明を補足すると、次のとおりである。この発明では、気泡核調整剤として無機化合物や樹脂の微粉末を用いることができる。無機化合物としては、タルク、シリカ、マイカ、雲母などを使用することができ、樹脂としてはポリエトランフルオロエチレンなどの弗素樹脂を使用することができる。気泡核調整剤の添加量は、ポリアミド系樹脂100重量部に対し、0.01~5重量部の範囲内とすることが好ましい。この気泡核調整剤を添加することにより、ポリアミド系樹脂内に一様な直径を持った気泡を生成させ易くすることができる。

【0051】

【発明の効果】この発明によって得られた発泡体は、ポリアミド系樹脂の特性を持ち、所望の形にすることができるものであり、しかも均一微細に発泡し、高倍率に発泡したものとすることができます。詳述すれば、この発泡体はポリアミド系樹脂の特性を持つために、強靭で、潤滑性、耐摩耗性、耐薬品性、耐油性にすぐれている。また、この発泡体は所望の形にするためには、厚みが0.1~3.0mmの範囲内で、幅が500mm以上のシートや、厚みが3.0~20mmの範囲内で幅が100mm以上の板の形にすることができる。また、この発泡体は平均気泡径を0.1~0.8mmの範囲内の微細なものとすることができます、且つ気泡を均一に分散したものとすることができます、とくに気泡径を0.15~0.4mmの範囲内に揃えて一様に分散させることができます。また、この発泡体は密度を0.03~0.7g/cm³の範囲内にすこりことができ、とくに0.05~

0.6g/cm³、さらに好ましくは0.1~0.5g/cm³の範囲内にすこりができる。

【0052】ここで云う平均気泡径はASTM D 2842-69の方法に準拠して測定したものである。詳述すれば、発泡体の押出方向(MD方向)及びそれと直交する方向(TD方向)、ならびにMD及びTD方向と直交する方向(VD方向)の断面の顕微鏡写真を撮影し、その写真において一直線上(直線長さL)にかかる気泡数Nから平均弦長Tを次式

$$T = L/N \quad (\text{式1})$$

によって算出する。次いでこのTの値を用いて、平均気泡径Dは次式

$$D = T / 0.616 \quad (\text{式2})$$

により算出した値である。

【0053】さらに、こうして得られた発泡体は、連続気泡率が小さいという特色を持っている。すなわち、この発泡体は連続気泡率が50%以下の小さな値を持つという点で、これまで得られなかった特色のあるものとなっている。このため、この発泡体を再加熱すると、発泡体が再発泡して発泡倍率を増す。だから、この発泡体を加熱し2次成形して、発泡体のまま例えばコップに成形することができる。また断熱性、遮音性にもすぐれている。従って、この発泡体は容器、建築用資材、構造材、断熱材、防音材などとして使用することができる。

【0054】ここで連続気泡率は、次のようにして測定する。縦25×横25mmの発泡体を積み重ね、厚みを約30mmとした測定サンプルを使用して、測定機器として東京サイエンス(株)製のエヤ、コンパリスン、ピクノメーター、モデル1000を用い、ASTM D 2856のエヤピクノメーター法により真の容積Vxを測定し、次式に従って連続気泡率を算出する。

$$\text{連続気泡率} (\%) = (V_a - V_x) / V_a \times 100$$

但し、Vaは測定サンプルの外寸から求めた見かけ容積(cm³)である。

【0055】次に実施例と比較例とを挙げて、この発明のすぐれている所以を具体的に明らかにする。以下で単に部というのは重量部である。

【0056】

【実施例1】ポリアミド系樹脂としてはナイロン6(ユニチカ社製、A1025、融点220°C)(以下、これをナイロン6(1)という)を用い、予め110°Cで4時間除湿乾燥機で乾燥したのち、この樹脂100部に、気泡核調整剤としてタルクの微粉末1.0部と、改質剤としてスチレン・無水マレイン酸共重合体(アーコケミカル社製、ダイマーク232)(以下、これをスチレン-無水マレイン酸共重合体(1)という)を5部加え、これをタンブラーで混合した。

【0057】この混合物を単軸押出機(口径65mm、L/D30)のホッパーに供給して押出機内で溶融混練し、この混練物に押出機バレルの途中から発泡剤として

ブタンを圧入した。押出機の先端にはサーキュラー金型を取り付け、金型には直径80mmの円環状スリットを設け、スリット幅を0.4mmとした。

【0058】押出時の樹脂温度を265°Cとして、金型からポリアミド系樹脂を円筒状にして大気中に押し出し、次いで円筒状マンドレル（口径205mm、長さ400mm）に沿って進行させ、その先で円筒状発泡体を軸方向に沿って切断し開いてシートにして巻き取った。その際、マンドレルには冷却水を循環させた。

【0059】得られた発泡体の密度は0.38g/cm³、厚みが1mm、連続気泡率は23%であって、良好な発泡シートであることを認めた。

【0060】こうして得られた発泡シートの溶融特性は、次のようにして測定した。まず発泡シートをナイロン6の融点(220°C)より30°Cだけ高い250°Cに加熱された熱板の間に挟み、雰囲気中で3分間加熱加圧し、発泡シートに含まれている発泡剤と空気を除去した。こうして非発泡のシートを得て、これを冷却固化させたのち、これを細かく粉碎し、110°Cで3時間真空乾燥した。こうして得られた試料について、さきに記載した方法に従って改質された樹脂の溶融粘度、ダイスウェル比、溶融張力を測定した。

【0061】もとのナイロン6の融点220°Cより30°Cだけ高い温度における改質樹脂の溶融粘度は2265ボイズであり、ダイスウェル比は1.84であり、溶融張力は6.9gであった。

【0062】また、押出時の発泡シートの成形性は以下のような基準に従って評価した。

発泡シート成形性 ○

安定してシート化が可能である。また発泡体の厚みや坪量の調整が容易にできる。

発泡シート成形性 △

自重によりシートがやや垂れ下がったり、バルーンが不安定である。

発泡シート成形性 ×

マンドレルに掛かるまでにシートが破れたり、裂けたりして、シート状に展開することができない。もしくは、張力が小さいために、自重により垂れ下がりシート状に展開できない。

【0063】また、得られた発泡シートを再加熱して2次加工をする際の成形性を、以下のような基準に従って評価した。

シート2次加熱成形性 ○

成形条件の幅が広く、ドローダウンも少ない。また、深絞り性にも優れる。

シート2次加熱成形性 △

ドローダウンややあり、成形条件の幅がやや狭い。

シート2次加熱成形性 ×

ドローダウンが大きく、成形条件の幅が狭い。また、成形伸びが悪く、深絞り部分が破れる。

【0064】実施例1で得られた発泡シートのシート成形性は○であり、シート2次加熱成形性も○であった。実施例1における諸条件及び得られた結果をまとめると表1に示したとおりとなる。

【0065】

【実施例2～17】この実施例では、ポリアミド系樹脂として実施例1で用いたのと同じものを用いたり、又は別のナイロン6（ユニチカ社製、A1030BRT）（以下、これをナイロン6（2）という）を用いたり、又はさらに別のナイロン6（ユニチカ社製、M1040）（以下、これをナイロン6（3）という）を用いたり、さらに他のナイロン66（ユニチカ社製、A142）（以下、これをナイロン66という）を用いたりし、また改質剤としても、実施例1で用いたのと同じものを用いたり、又は別のステレン-無水マレイン酸共重合体（2）（エルフアトケム社製、SMA1000P）を用いたり、別のポリカーボネート樹脂（出光石油化学社製、タフロンA2500）を用いたりした。

【0066】それ以外は、実施例1と全く同様にして発泡シートを得て、その発泡シートの溶融特性を測定した。その際の配合と溶融特性等を表1～表3に示す。

【0067】

【比較例1～9】この比較例は、実施例1～17と同様に実施したが、ただ改質剤を用いなかったり、その使用量を格別に減らしたりした。

【0068】その際の配合と、溶融特性等を表1ないし表3に併せて記載した。

【0069】

【実施例18～26、比較例10～18】表4～5に示すナイロン樹脂及び改質剤の種類・配合比率で、タンブラーにて混合し、この混合物を単軸押出機（口径40mm、L/D32）のホッパーに供給して溶融混合し、Φ5mmのペレット作成用ノズル金型より溶融物を紐状に押し出し、水槽中を通し冷却し、押出物をペレタイザーにて切断しペレットを得た。得られたペレットは、110°C、4時間真空乾燥した後、溶融特性測定に供せられた。溶融特性測定結果を表4～5に示した。

【0070】次に、得られたペレットを除湿乾燥した後、タルク1.0部とともにタンブラーにて混合し、この混合物を単軸押出機（口径65mm、L/D30）のホッパーに供給して溶融混合し、この溶融混合物に押出機の途中からブタン（発泡剤）を圧入した。金型は直径80mm、環状出口間隙0.40mmのサーキュラー金型を用いた。そして金型出口より筒状体を大気中に押し出し、溶融混合物を発泡させつつ引き取り円筒状マンドレル（口径205mm、長さ400mm）にて円筒状に成形し、その円筒状発泡体の一部を切開しシート状として巻き取った。その際、円筒形マンドレルには冷却水を循環させた。

【0071】得られた発泡体の密度、厚み、連続気泡率

を表4～5に示した。

【0072】

【実施例27～30、比較例19～20】表6に示すナイロン樹脂及び改質剤の種類・配合比率で、また気泡核調整剤としてタルク1.0部をタンブラーにて混合し、この混合物を単軸押出機（口径65mm、L/D30）のホッパーに供給して溶融混合し、この溶融混合物に押出機の途中からブタン（発泡剤）を圧入した。金型は幅600mm、出口間隙0.8mmのTダイスを用いた。そして、金型より板状体を大気中に押し出し、溶融樹脂を発泡させつつ、Tダイスに近接した（約5mm）上下一対のφ50mmの駆動冷却ロールの間隙を通過させ、板状に成形した。その際冷却ロールには冷却水を循環させた。また、冷却ロールの間隙は15mmとした。

【0073】得られた板状発泡体の密度、厚み、連続気

泡率を表6に示した。

【0074】なお、板状発泡体の成形性については、以下の基準で評価した。

板状発泡体の成形性 ○

外観が良好で、表面平滑性に優れる板状発泡体の成形が可能である。

板状発泡体の成形性 △

成形可能ではあるが、やや不安定である。

板状発泡体の成形性 ×

成形不能もしくは波状のコルゲート消せず。また、発泡体の高倍化が困難であり、発泡体内部に大きな空洞ができる。

【0075】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂名	添加剤(架橋剤)	ナイロン6 (1)	ナイロン8 (1)	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (2)							
種類	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)											
添加剤数 (parts)	5	10	15	なし	2.5	5	7.5	0.5	1	0.5	1	1
溶解粘度 (cetse)	2.65	3.90	8.350	220	6.160	11,440	13,480	4,430	6,370	7,360	15,070	
ダイスウェル比	1.84	1.91	1.75	1.03	1.53	1.63	1.99	1.55	1.71	1.41	1.84	
溶解強力 (g)	6.9	24.4	41.8	0.3	6.8	61.2	50.3	2.4	10.9	2.1	22.1	
押出樹脂温度 (°C)	265	270	270	235	270	280	280	270	280	285	270	
発泡体密度 (g/cm ³)	0.38	0.28	0.25	-	0.39	0.2	0.18	0.33	0.28	0.45	0.3	
厚み (mm)	1	1.5	2	-	1	1.5	2	1	1	1	1	
運転気泡率 (%)	23	20	17	-	20	14	13	25	13	21	18	
シート成形性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	
シート2次加熱成形性	○	○	○	シートヒ きず	-	○	○	○	○	○	○	

【0076】

【表2】

	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例7	比較例8
樹脂名	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)
添加剤(架橋剤)	無類	スチレン									
	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (2)	一無水マ レイン酸 共重合体 (2)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	一無水マ レイン酸 共重合体 (2)	一無水マ レイン酸 共重合体 (2)	一無水マ レイン酸 共重合体 (1)
添加剤量	なし	0.4	1.6	0.1	0.25	1	2.5	0.75	0.5	なし	0.4
溶解粘度 (poise)	3.430	4.380	—	2.890	5.060	8.350	10.490	13.660	13.200	6.370	4.400
ダイスウェル比 (R)	1.31	1.33	—	1.24	1.3	1.44	1.49	1.93	1.72	1.28	1.41
溶融強力 (kg)	0.5	0.9	—	0.3	0.5	0.9	19.5	89.3	24	2	1.7
押出温度 (°C)	235	245	300以上	240	235	270	280	285	250	250	245
発泡体密度 (g/cm ³)	—	0.81	—	0.79	0.75	0.32	0.25	0.19	0.26	—	0.88
厚み (mm)	—	1	—	1	1	1	1.5	2	1	—	1
通常気泡率 (%)	—	88	—	59	48	12	18	17	20	—	52
シート成形性	×	△	×	△	×	△	○	○	○	×	△
	シート強開でせず	シート自重で垂れ下がる、バルーン不安定	押出圧力高く押出不能、バルーン形状のブツ発生	シート自重で垂れ下がる、バルーン不安定	シート自重で垂れ下がる、バルーン不安定	シート自重で垂れ下がる、バルーン不安定	○	○	○	○	シート自重で垂れ下がる、バルーン不安定
シート2次加熱成形性	—	×	ドローダウントのため成形条件悪化	ドローダウントのため成形条件悪化	—	ドローダウントのため成形条件悪化	○	○	○	—	ドローダウントのため成形条件悪化

		実施例15	実施例16	実施例17	比較例9
樹脂名		ナイロン 66	ナイロン 66	ナイロン 66	ナイロン 66
添加剤(架橋剤)	種類	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	
		添加部数	2.5	5	1.5 なし
溶融粘度 (poise)		4,400	5,030	5,070	4,180
ダイスウェル比		1.4	1.45	2.15	1.39
溶融張力 (g)		2.6	0.3	50	1.2
押出樹脂温度 (°C)		285	290	290	270
発泡体密度 (g/cm ³)		0.37	0.31	0.23	—
厚み (mm)		1.5	1.5	1	—
連続気泡率 (%)		21	15	16	—
シート成形性		○	○	○	× 強力なく シート展開 できず
シート2次加熱成形性		○	○	○	—

【0078】

【表4】

	実施例18 比較例10	実施例19 比較例20	実施例21 比較例11	実施例12 比較例13	実施例14 比較例15
樹脂名	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)
添加剤(架橋剤) 種類	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)
添加部数	10	なし	5	1	なし
溶融粘度 (polise)	4.350	220	12.580	6.300	15.070
ダイスウェル比 (A)	1.93	1.92	1.62	1.7	1.82
溶融張力 (kg)	25.6	0.3	62.5	10.5	20.5
押出物脂温度 (°C)	270	235	280	270	235
発泡体密度 (g/cm ³)	0.29	-	0.21	0.26	0.3
厚み (mm)	1.5	-	1.5	1	-
遷移気泡率 (%)	14	-	12	12	14
シート成形性	○	×	○	○	×
					△
					△
シート2次加熱成形性	○	-	○	○	×

		実施例22	実施例23	実施例24	比較例16	比較例17	実施例17	実施例25	実施例26	比較例18
樹脂名		ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン66	ナイロン66	ナイロン66
添加物(架橋剤)	種類	スチレン	スチレン	一無水マレイン酸共重合体 (1)	一無水マレイン酸共重合体 (2)	ポリカーボネート	一無水マレイン酸共重合体 (1)	スチレン 一無水マレイン酸共重合体 (1)	スチレン 一無水マレイン酸共重合体 (1)	スチレン 一無水マレイン酸共重合体 (2)
添加部数		2.5	0.75	0.5	0.5	なし	0.4	5	1.5	なし
溶融粘度 (poise)		10,560	13,680	13,300	6,330	4,400	5,070	5,130	3,960	
ダイスウェル比 (d)		1.52	1.93	1.73	1.29	1.41	1.46	2.06	1.36	
溶融強力 (kg)		20.3	89.5	22	2	1.6	6.6	56	1.3	
押出樹脂温度 (°C)		280	285	250	250	245	290	290	270	
発泡密度 (g/cm ³)		0.25	0.21	0.25	—	0.88	0.32	0.22	—	
厚み (mm)		1.5	2	1	—	1	1.5	1	—	
通常気泡率 (%)		19	16	16	—	60	16	16	15	—
シート成形性		○	○	○	×	△	○	○	×	
						シート自由で垂れ下がる、バルーン不安定				張力なくシート展開できず
シート2次加熱		○	○	○	○	—	×	○	○	—
						ドローダウブン大のため成形条件幅狭い				

【0080】

【表6】

		実施例27	実施例28	実施例29	比較例19	比較例20	実施例30	
樹脂名		ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン 66	
添加剤(架橋剤)	種類	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	ポリカーボ ネート		ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	
		5	1.3	1.2	なし	0.4	1.5	
溶融粘度 (poise)		11,030	13,500	18,760	3,300	4,350	5,070	
ダイスウェル比		1.86	1.98	1.93	1.29	1.32	2.05	
溶融張力 (g)		59.3	63.2	45.2	0.5	0.9	48.8	
押出樹脂温度 (°C)		280	285	285	235	245	290	
発泡体密度 (g/cm³)		0.15	0.12	0.2	0.88	0.75	0.14	
厚み (mm)		4	6	6	2	2.2	5	
連続気泡率 (%)		8	7	10	85	55	12	
成形性		○	○	○	x 倍率上げ られず、外 観も不良 (気泡が粗 い)	△ コルゲート 消えず、 表面平滑 性が悪い	○	

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA17 AA51 AA52 AA70 AA71
AB03 AB05 CA12
4J002 BH022 BN171 CG002 CL011
CL031 CL071 DA006 DE016
EA016 EA026 EB066 ED026
EE036 EE046 FD320 FD326

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to that manufacture approach at the polyamide system resin for foaming by which reforming was carried out as suitable for making the foam of polyamide system resin and the polyamide system resin foam which that resin by which reforming was carried out was made to foam, and was obtained, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyamide system resin is tough and excellent in abrasion resistance, lubricity, chemical resistance, and oilproof. Therefore, foam, then the foam in which the obtained foam had these properties should be obtained in polyamide system resin. However, since polyamide system resin is crystalline resin, it has the property to decrease melt viscosity rapidly near a crystalline melting point. For this reason, it is difficult for polyamide system resin to be hard to make the viscosity suitable for foaming discover, therefore to make it foam. Then, it reformed so that it might have the viscosity which added various additives to polyamide system resin, and was suitable for foaming, and the attempt for which it is going to make this foam was made. However, each of these attempts has a difficulty and was not able to give satisfactory polyamide system resin foam.

[0003] For example, JP,55-125127,A added the metal ion bridge formation alpha olefin system polymer to polyamide system resin, considered as mixture, fused this mixture, and has indicated how to press a foaming agent fit in this and to manufacture polyamide system resin foam. However, by this approach, the foam from which it was obtained to the polyamide system resin 100 weight section since the metal ion bridge formation alpha olefin system polymer added as an additive had to be 40 - 90 weight section thing mass becomes what lost the property of polyamide system resin original.

[0004] Moreover, JP,61-195134,A used special polyamide system resin called nylon 4 and 6, and has indicated how to extrude this, make it foam and make it into polyamide system resin foam. However, it is a thing using the particulars of nylon 4 and 6 resin, and the approach which this official report indicates cannot be used to common polyamide system resin, and the form of foam is also restricted to a rod-like thing and it cannot make the thing of other configurations for it. Therefore, this approach cannot turn into the manufacture approach of general polyamide system resin foam.

[0005] Moreover, JP,7-76285,B has indicated how to extrude the mixture which added the cross linking agent to polyamide system resin, and was obtained, make it foam, and make it into foam. In this case, this official report has restricted what is used as a cross linking agent to acid 2 anhydride and the polyfunctional epoxy compound. Acid 2 anhydride is a compound which contains only two carboxylic anhydride radicals in 1 molecule.

[0006] However, in having used such a cross linking agent, the high melt viscosity which is sufficient for making it foam was not able to be given to polyamide system resin. For this reason, in having foamed by extruding according to the approach which the above-mentioned official report teaches, even if the extruded resin contained air bubbles, those air bubbles tended to be crushed, and since resin tore to pieces or split when the extruded resin was pulled, the foam of a satisfactory configuration was not able

to be obtained. Therefore, by the approach which this official report teaches, the foam of the shape of a plate or a sheet was not able to be made from the ability to only make rod-like foam.

[0007] On the other hand, if the polycarbonate resin made from bisphenol A by polyamide system resin is mixed and heating kneading of this mixture is carried out, it is known that polyamide system resin will cause a crosslinking bond and the melt viscosity of mixture will go up. it -- the magazine in 1992, and Journal of Polymer Science -- it is indicated by volume [46th] 1887 - 1897 pages. However, this magazine has not made reference at all about making resin foam.

[0008] Moreover, JP,8-5986,B put in and fused polyamide system resin to the extruder, pressed wood ether fit in this as a foaming agent, and has indicated carrying out extrusion foaming. According to this approach, foam with uniform air bubbles is obtained, but since air bubbles are an average of 1mm or more greatly, the obtained foam does not become the good thing of an appearance. Although it has indicated that the sheet-like foam other than rod-like foam was obtained by this approach, since the viscosity of the fizz constituent extruded by this approach is low and air bubbles will be torn if it pulls, the obtained sheet-like foam becomes what has a large rate of an open cell.

[0009] Thus, by the manufacture approach of old polyamide system resin foam, the plate or sheet on which it was foaming uniformly minutely and polyamide system resin with the small rate of an open cell foamed was not able to be obtained. The foam with the large rate of an open cell is lacking in the cutoff nature of heat or a sound, and since reinforcement is also weak, as foam, its value is low. Therefore, it is the plate or sheet on which it foamed uniformly minutely, and, moreover, the appearance of foam with the small rate of an open cell was demanded.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is produced according to the above requests. That is, it is foaming to this invention uniformly minutely, moreover it tends to offer the foaming plate or sheet made of polyamide system resin with the small rate of an open cell, and tends to provide the polyamide system resin constituent for manufacturing such a foaming plate or a foaming sheet and, and a list with those manufacture approaches.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Although to add a cross linking agent to this and to improve melt viscosity had so far been tried in order to make polyamide system resin foam, this artificer has noticed that an old attempt passes to the repeat of trial-and-error and is not scientific and systematic. Then, since the range of melt viscosity required for examining whether this artificer can make this foam when polyamide system resin has what kind of melt viscosity, and making it foam was specified, examination was begun.

[0012] Furthermore, in order for this artificer to extrude polyamide system resin, to make it foam and to consider as a good foaming plate or a foaming sheet, it examined what [other than melt viscosity] is the need. Consequently, this artificer found out that it was the need that the die swell ratio and melting tension of polyamide system resin are more than constant value, in order to have obtained the good foaming plate or good sheet of polyamide system resin by extrusion foaming.

[0013] Namely, although it aims at reforming polyamide system resin by adding a modifier to polyamide system resin and carrying out melting kneading in order for this artificer to make polyamide system resin foam It traced that it should aim at having 2,000-20,000poise melt viscosity, and having the die swell ratio of 1.4 more than, and the melting tension of 2g or more as a purpose of reforming in temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of the polyamide system resin of a basis at that time. And since the polyamide system resin which had such melt viscosity and a die swell ratio, and melting tension until now was not able to come to hand, it checked that a good foaming plate or a foaming sheet was not obtained.

[0014] Moreover, in order to obtain the polyamide system resin for foaming with the above melt viscosity, a die swell ratio, and melting tension, as a modifier, using a copolymer with compound, alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, the styrene, and/or the olefin which had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule, or polycarbonate resin, this artificer mixed this modifier with polyamide system resin, and found out that it was suitable to carry out heating fusion and to make

this mixture. This invention is completed based on such knowledge.

[0015] This invention will offer the polyamide system resin for foaming which can make foam immediately, if polyamide system resin presses a foaming agent fit first to carry out reforming exceptionally and fuse this. The melt viscosity in temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of the polyamide system resin of a basis is 2,000-20,000poise, and this resin for foaming is characterized by for a die swell ratio being 1.4 or more, and melting tension being 2g or more.

[0016] Moreover, this invention also offers the manufacture approach of the above-mentioned polyamide system resin for foaming. The manufacture approach is characterized by kneading a copolymer with compound, alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, the styrene, and/or the olefin which had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule, or polycarbonate resin under heating of the mixture added and obtained.

[0017] Moreover, this invention also offers the foam from which the above-mentioned polyamide system resin for foaming foamed, and was obtained. Invention about this foam is characterized by making the reforming resin whose melt viscosity in temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of the polyamide system resin of a basis consist of resin which added and reformed the modifier to polyamide system resin, and is 2,000-20,000poise and whose melting tension a die swell ratio is 1.4 or more, and is 2g or more come to foam with a foaming agent.

[0018] Furthermore, this invention offers the manufacture approach of polyamide system resin foam. Carry out melting kneading, use the manufacture approach as reforming resin, and it sets only 30 degrees C of mixture which added the modifier to polyamide system resin and was obtained rather than the melting point of the polyamide system resin of a basis to reforming resin at high temperature. 2,000-20,000poise melt viscosity, the die swell ratio of 1.4 more than, and the melting tension of 2g or more are given, while this is in a melting condition within an extruder, a foaming agent is included in this, and it is characterized by making the obtained fizz resin extrude and foam to a low voltage field.

[0019] In the above-mentioned manufacture approach, it is suitable to use as a modifier a copolymer with compound, alpha, and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, the styrene, and/or the olefin which had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule, or polycarbonate resin.

[0020]

[Embodiment of the Invention] In this invention, polyamide system resin is used as resin. Polyamide system resin is the high polymer which repeated acid-amide joint-CONH- and it had in the unit, and, generally it is called nylon. This resin is manufactured according to the ring opening polymerization of a lactam, the polycondensation of an amino carboxylic acid, and the polycondensation of diamine and dicarboxylic acid.

[0021] Polyamide system resin is called nylon 6, nylon 6, 6, etc. by the carbon number of the carbon number of the lactam in the case of the manufacture, the carbon number of an amino carboxylic acid, diamine, and dicarboxylic acid. For example, nylon 6 is polyamide resin obtained by the ring opening polymerization of epsilon caprolactam, and nylon 6 and 6 are polyamide resin obtained according to the polycondensation of a hexamethylenediamine and an adipic acid.

[0022] The polyamide system resin which can be used by this invention is nylon 6, nylon 6, 6, nylon 10, Nylon 11, Nylon 12, nylon 6, 12, Nylon 12, 12, nylon 4, and 6 grades. Although these polyamide system resin can be used even if it is independent, two or more sorts of things can also be mixed and used for it.

[0023] Moreover, by this invention, other resin can also be mixed and used for polyamide system resin within limits which do not spoil that property. As other resin, they are polystyrene, polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylenenaphthalate, etc. Other resin is used as 50 or less % of the weight of polyamide system resin.

[0024] Since polyamide system resin is hard to maintain the viscosity suitable for foaming as mentioned above, it is difficult for it to make this foam. It is as follows when this point is explained in full detail. Generally, polyamide system resin is fused within an extruder, a foaming agent is pressed fit in this, and it considers as fizz resin, if it extrudes from the metal mold which attached this fizz resin at the tip of an extruder, the extruded resin will once generate air bubbles, but since the viscosity of resin is low, those air bubbles will be crushed immediately. Moreover, if few force is applied to resin since the viscosity of

resin is low even if air bubbles remain in the extruded resin, air bubbles will be torn, and resin will tear to pieces or split. For this reason, although the Plastic solid of the shape of a rod which does not need to pull the extruded resin can be made as foam, since the Plastic solid of the shape of a plate or a sheet needs to take over the extruded resin, it cannot make this.

[0025] In order to make into the shape of tabular or a sheet the resin extruded especially, the resin which came out of metal mold must be advanced along with a mandrel, or it must lead between rolls, and a form must be maintained or amended tabular or in the shape of a sheet, and it must be made to have to foam, preparing a form, and must cool after that. Since polyamide system resin has low viscosity, by the time it results [from metal mold] in a mandrel or a roll, it tends to hang down with a self-weight. In order to prevent this hanging down, when it supports by force for this reason, air bubbles will be crushed again.

[0026] In order to make it go on along with a mandrel by using the extruded resin as a sheet, it is necessary to pull a sheet by the big force in which a plate or a sheet excels the frictional resistance produced between mandrels. For this reason, the small resin of melt viscosity is extended by that tensile force, or can be torn. Moreover, since it must let the extruded resin pass into the gap of a narrow roll when letting the extruded resin pass between rolls, as for the small resin of melt viscosity, in response to a pressure, air bubbles will be crushed between rolls. For such a reason, the foaming plate or the foaming sheet was not able to be manufactured by the small polyamide system resin of melt viscosity.

[0027] The conventional method of adding this to polyamide system resin and fusing it using the compound or polyfunctional epoxy compound which had two carboxylic anhydride radicals in 1 molecule as a cross linking agent, only raised some melt viscosity of polyamide system resin, and was not able to enlarge melt viscosity even at extent from which a foaming plate or a foaming sheet is obtained. The melt viscosity was only 1,000poise at most in temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of the polyamide system resin of a basis.

[0028] The compound with which this invention had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule as a modifier, By adding, heating and kneading a copolymer with alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, styrene, and/or an olefin, or polycarbonate resin We decided that polyamide system resin is reformed, only 30 degrees C of reforming resin which had 2,000-20,000poise melt viscosity in high temperature are obtained from the melting point of the polyamide system resin of a basis, and the foaming plate or sheet of polyamide system resin is obtained by this. This was not known until now.

[0029] In this invention, one of the compounds which can be used as a modifier is the compound which had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule as mentioned above. This compound is glycerol (anhydrotrimellitate). Compared with the compound in which the compound with such three or more carboxylic anhydride radicals had two carboxylic anhydride radicals, the reforming capacity of polyamide system resin differs exceptionally. Because, the bridge formation by the cross linking agent of polyamide system resin or reforming by the modifier The place considered to be carried out when a cross linking agent or a modifier combines with a polyamide system pitch child's edge, Although association cannot take place in three dimensions in a cross linking agent with two carboxylic anhydride radicals, it is because according to the modifier with three carboxylic anhydride radicals the molecule of polyamide system resin will join together in three dimensions and a molecule will grow large.

[0030] In this invention, other compounds which can be used as a modifier are copolymers with alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, styrene, and/or an olefin. As an alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, a maleic anhydride, a methyl maleic anhydride, a chloro maleic anhydride, etc. can be used, and styrene, ethylene, a propylene, etc. can be used as styrene and/or an olefin. The typical thing of this copolymer is a copolymer with a maleic anhydride, styrene, or ethylene. Such a copolymer is marketed. For example, they are the SMA resin currently sold from Elf Atochem, die Larc resin currently sold from ARCO Chemical. What contains 3 - 80% of the weight of the carboxylic anhydride radical in 1 molecule on the average as a copolymer is desirable.

[0031] Another compound to the pan which can be used in this invention is polycarbonate resin. Speaking generally, polycarbonate resin's having usually pointed out that whose above R is the nucleus

of bisphenol A, although it is the linear-macromolecule object which had carbonate joint-O-R-O-CO- in the principal chain. It is made difficult to mix polycarbonate resin with polyamide system resin. Moreover, if polycarbonate resin is added to polyamide system resin and it goes, the melt flow rate of mixed resin decreasing, or increasing by change of the addition rate, is known. However, making foaming of polyamide system resin easy by addition of polycarbonate resin has this invention, and it makes it ****.

[0032] These modifiers are independent, or two or more sorts of things can be mixed and used for them. In mixing independently, it performs as follows the addition to the polyamide system resin of these modifiers. Namely, the compound which had three or more carboxylic anhydride radicals in 1 molecule to the polyamide system resin 100 weight section It is desirable 0.1 - 20 weight section, among those to consider as 0.5 - 15 weight section then. In a copolymer with alpha and beta-unsaturated-carboxylic-acid anhydride, styrene, and/or an olefin It is desirable 0.1 - 20 weight section, among those to consider as 0.5 - 15 weight section then, and it is desirable 0.1 - 10 weight section, among those to make polycarbonate resin into 0.5 - 5 weight section then.

[0033] The mixture of a modifier and polyamide system resin can once knead this with a Henschel mixer, a calendering roll, or an extruder, and can also make it a pellet type. In this way, subsequently to an extruder, what was made into the pellet type puts in and extrudes this, can make it able to foam, and can be made into foam. Thus, the above-mentioned mixture can be immediately put into an extruder, and extrusion foaming can be carried out without making it a pellet.

[0034] An above-mentioned pellet only makes the amount of a modifier suitable, and in high temperature, melt viscosity can be made into 2,000-20,000poise, and it can make only 30 degrees C [melting point / of the polyamide system resin of a basis] of 1.4 or more and melting tension a thing 2g or more for a die swell ratio. In this way, if the obtained pellet fuses this, includes a foaming agent in this and is extruded at moderate temperature, the extruded resin will become a thing with the viscosity suitable for foaming. For this reason, the extruded resin can be pulled, leaving air bubbles in resin without crushing the generated air bubbles. Moreover, even if it pulls the extruded resin, it cannot tear. Then, inserting this resin between rolls along with a mandrel, and preparing a form, it can fabricate and cool in a desired form and can consider as the foaming object of arbitration.

[0035] Measurement of melt viscosity is performed as follows here. In order to measure melt viscosity about an above-mentioned pellet, after grinding a pellet finely and carrying out a vacuum drying at 110 degrees C for 3 hours, this grinding object is heated from the melting point of the polyamide system resin of a basis to temperature only with high 30 degrees C, and Oriental Energy Machine factory KYAPI log rough is used for the viscosity of the obtained melt, and it is JIS. K It measures according to the approach specified to 7199. In this case, a diameter uses that whenever [10mm and fluid inlet angle / whose] 1.0mm and die length is 90 degrees, and a capillary tube makes it melt viscosity with the melt viscosity of appearance in case a shear rate is -1 for 608 seconds.

[0036] When the sample which measures melt viscosity is foam to which it already foamed, more nearly first than the melting point of the polyamide system resin of a basis, in nitrogen-gas-atmosphere mind, it pressurizes for 3 minutes with the hot platen maintained at high temperature, air bubbles are removed, and only 30 degrees C is changed into the condition of not foaming. Melt viscosity is completely similarly measured with it being about an above-mentioned pellet after it. In addition, the temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of polyamide system resin is 250 degrees C, when polyamide system resin is nylon 6, and when polyamide system resin is Nylon 66, it is 290 degrees C here.

[0037] Measurement of a die swell ratio uses Oriental Energy Machine factory KYAPI log rough as well as measurement of above-mentioned melt viscosity, and is JIS. K It measures according to 7199. The capillary tube to be used makes the ratio into which the diameter measured the diameter of the breathed-out resin in the location which whenever [10mm and fluid inlet angle] shall be [1.0mm and die length] 90 degrees, and was separated from the capillary tube outlet 15mm, and divided the numeric value by the diameter of a capillary tube a die swell ratio like the time of measurement of melt viscosity.

[0038] Measurement of melting tension also uses Oriental Energy Machine factory KYAPI log rough. However, for a diameter, 2.095mm and the die length of the capillary tube used here is [whenever / 8mm and fluid inlet angle] 90 degrees. The resin heated by predetermined temperature is extruded in the shape of a string at fixed piston-speed rate for /of 10mm, to a tension detection pulley, an extrusion object is led to the delivery roll for 10m/in through and rolling-up rate, and is rolled round, and the tension at that time is read, and let this be melting tension (g). However, when a string-like object cuts by part for 10m/and measurement of a rolling-up rate becomes impossible for this reason, the tension value in the taking over rate which is not cut is read, and let this be melting tension.

[0039] When the reason which limited melt viscosity to 2,000-20,000poise is that the lack of a pressure causes internal foaming it not only becomes difficult for melt viscosity to maintain the extrusion pressure suitable for extrusion foaming in less than 2,000poise, but and it exceeds 20,000poise conversely, it is too high and is because it becomes impossible for extrusion to foam smoothly by becoming difficult. [of a motor load]

[0040] Moreover, it is because it becomes difficult for a die swell ratio not to show sufficient elasticity for resin to control cellular destruction less than by 1.4 at the time of extrusion foaming, therefore for the reason which limited the die swell ratio to 1.4 or more to make it foam. Moreover, it is because it becomes difficult to fabricate the secondary foam when a die swell ratio heats again the foam obtained by extrusion foaming and fabricates it the 2nd order less than by 1.4. It is desirable that it is still larger when it is going to obtain foam with large thickness, for example, when a die swell ratio tends to obtain the thing of 1.5 or more and high expansion ratio preferably, carrying out to 1.6 or more is [1.45 or more] desirable [a die swell ratio]. However, it is desirable that it is 3.0 or less.

[0041] Moreover, the reason which limited melting tension to 2g or more is air bubbles are not only crushed, but that the extruded resin hangs down and goes out by self-weight since the resin with which melting tension was extruded by less than 2g does not have only the tension which inhibits cellular cancellation. 4g or more of melting tension is 6g or more still more preferably. Moreover, when it is going to obtain the thing of high expansion ratio, it is desirable to be referred to as 10g or more. However, it is desirable to be referred to as 100g or less.

[0042] In this invention, above-mentioned reforming resin is put into an extruder, a foaming agent is included in this being fused, and it foams by extruding, as carried out conventionally. In this case, the foaming agent which can be used is the same as what has usually so far been used for making styrene resin and olefin system resin foam. If it divides roughly, inert gas, a hydrocarbon with the boiling point lower than the softening temperature of polyamide system resin, halogenated hydrocarbon, ketones, ether, etc. can be used.

[0043] The inert gas which can be used as a foaming agent by this invention is carbon dioxide gas, nitrogen, air, etc. Moreover, although the hydrocarbon with the boiling point lower than the softening temperature of polyamide system resin is divided into saturated aliphatic hydrocarbon and a saturation alicycle group hydrocarbon, although it belongs to the former, examples are methane, ethane, a propane, butane, a pentane, a hexane, etc., and although it belongs to the latter, examples are a methyl cyclopropane, a cyclopentane, a cyclohexane, etc. The halogenated hydrocarbon with the boiling point lower than the softening temperature of polyamide system resin is trichloromonofluoromethane, fluoro carbon 21, monochlorodifluoromethane, trichlorofluoroethane, etc. Ketones with the boiling point lower than the softening temperature of polyamide system resin are an acetone, a methyl ethyl ketone, and an acetylacetone, and ether is wood ether and diethylether.

[0044] Since polyamide system resin is the thing of absorptivity, it is desirable to dry first and to remove moisture before use. Using an ordinary moisture-absorption-and-drying machine, as 100-degree C air is circulated in it for about 4 hours, moisture is removed to it. In this way, dry resin is mixed with an above-mentioned modifier. In this case, although you may make it a pellet using an extruder as mentioned above, without making it a pellet with the mixer of a heating roller and others, and taking out as a pellet further, a foaming agent may be successingly included in this and extrusion foaming may be carried out.

[0045] As an extruder, all of a twin screw extruder with two screws can be used also with a single screw

extruder with a single screw. That to which two screws rotate a twin screw extruder in the thing which rotates in the same direction with ***** mutually, or the different direction of the inner sense can also use all. It is desirable to prepare press fit opening in a part of barrel near an outlet, and to press a foaming agent fit in the extruder when carrying out knockout foaming from here.

[0046] Metal mold is formed in the outlet of an extruder. When it is going to obtain a plate or a sheet as a configuration of foam, opening which is equivalent to metal mold in the cross section of a plate or a sheet is prepared. In the case of a sheet, circular ring-like opening can be prepared, resin can be extruded as a cylinder in it, a cylinder can be cleared later, and it can be made a sheet.

[0047] The former for preparing the form of an extrusion object in a desired form is attached to them of metal mold. In the case of the metal mold which prepared circular ring-like opening, the former is taken as a cylinder-like mandrel. Moreover, as for the former, 1 set or two or more sets of rolls may be arranged in parallel. The former may be the thing of a gently-sloping curved-surface configuration in which what was a cylindrical shape at first shifts to a flat surface gradually.

[0048] As for the desirable embodiment of this invention, it is desirable to extrude all over a low-voltage field, for example, atmospheric air, from opening of the metal mold which put into the extruder the mixture which added the above-mentioned modifier to this and was obtained after drying polyamide system resin, kneaded while heating and fusing mixture within the extruder, pressed the foaming agent fit from press fit opening prepared in the barrel of an extruder, considered as the fizz constituent, and prepared this fizz constituent in the outlet of an extruder. Then, polyamide system resin becomes what reforming was carried out and had the above melt viscosity, a die swell ratio, and melting tension, the resin extruded from opening of metal mold is held as it is, without crushing the air bubbles which it foamed and were moreover produced, without hanging down and going out with a self-weight, and only by the ability to have been able to apply the force of extent required for advance, the extruded resin runs without deforming greatly and serves as desired foam.

[0049] In this invention, in order to make polyamide system resin foam smoothly, an above-mentioned modifier and the various additives other than a foaming agent can be used. The additive which can be used is used for processing of thermoplastics from the former. For example, a cellular nucleus regulator, a flame retarder, an antioxidant, an ultraviolet-ray-degradation inhibitor, a weatherproof improver, a coloring agent, a crystalline-nucleus agent, a thickener, etc. can be used.

[0050] It is as follows when supplemented with explanation about the cellular nucleus regulator of them. In this invention, the impalpable powder of an inorganic compound or resin can be used as a cellular nucleus regulator. As an inorganic compound, talc, a silica, a mica, a mica, etc. can be used and fluororesin, such as PORIE truck fluoro ethylene, can be used as resin. As for the addition of a cellular nucleus regulator, it is desirable to consider as within the limits of 0.01 - 5 weight section to the polyamide system resin 100 weight section. By adding this cellular nucleus regulator, it can carry out that it is easy to make the air bubbles which had a uniform diameter in polyamide system resin generate.

[0051]

[Effect of the Invention] The foam obtained by this invention should have the property of polyamide system resin, and shall make it a desired form, and, moreover, it should foam to it uniformly minutely, and it should foam for the high scale factor. If it explains in full detail, since it has the property of polyamide system resin, this foam is tough and excellent in lubricity, abrasion resistance, chemical resistance, and oilproof. Moreover, since this foam can be made into a desired form, width of face can make it the form of a plate 100mm or more by within the limits whose thickness is 0.1-3.0mm by within the limits a sheet 500mm or more and whose thickness width of face is 3.0-20mm. Moreover, this foam should make the diameter of average air bubbles detailed within the limits of 0.1-0.8mm, and should distribute air bubbles to homogeneity, can arrange especially the diameter of air bubbles within the limits of 0.15-0.4mm, and can distribute it uniformly. Moreover, this foam is a consistency 0.03 - 0.7 g/cm³. It can be made within the limits and is 0.1 - 0.5 g/cm³ especially preferably to 0.05 - 0.6 g/cm³ and a pan. It can be made within the limits.

[0052] The diameter of average air bubbles as used in the field of here is ASTM. D It measures based on the approach of 2842-69. several air bubbles which will take the microphotography of the cross section

of the direction (the direction of TD) which intersects perpendicularly with the direction of extrusion (the direction of MD) of foam, and it, MD and the direction of TD, and the direction (the VD direction) that intersects perpendicularly, and will be applied on a straight line (straight-line die-length L) in the photograph if it explains in full detail -- N to the average angular distance T -- degree type $T=L/N$ (formula 1)

It computes "Be alike." Subsequently, the value of this T is used and the diameter D of average air bubbles is degree type $D=T/0.616$. (formula 2)

It is the value which was boiled and was computed more.

[0053] Furthermore, the foam obtained in this way has the special feature that the rate of an open cell is small. That is, this foam has the special feature which was not acquired until now in that the rate of an open cell has 50% or less of small value. For this reason, if this foam is reheated, foam will carry out a recurrence bubble and will increase expansion ratio. Therefore, this foam can be heated, the 2nd order can be fabricated and it can fabricate with foam (for example, a cop). Moreover, it excels also in adiathermic and insulation. Therefore, this foam can be used as a container, structural materials, structure material, a heat insulator, a sound insulating material, etc.

[0054] The rate of an open cell is measured as follows here. Foam of 25 x 25mm is accumulated, the measurement sample which set thickness to about 30mm is used, the air made from Tokyo Science, party RISUN, a pycnometer, and a model 1000 are used as measuring equipment, and it is ASTM. The true volume V_x is measured by the air pycnometer method of D2856, and the rate of an open cell is computed according to a degree type.

Rate (%) of open cell = $(V_a - V_x)/V_a \times 100$, however V_a are the appearance volume (cm³) for which it asked from ** outside the measurement sample.

[0055] Next, an example and the example of a comparison are given and the reason which is excellent in this invention is clarified concretely. The section is only the weight section in below.

[0056]

[Example 1] As polyamide system resin, nylon 6 (the Unitika, Ltd. make, A1025, melting point of 220 degrees C) After using (this is hereafter called nylon 6 (1)) and drying with a moisture-absorption-and-drying machine at 110 degrees C beforehand for 4 hours, as a cellular nucleus regulator in this resin 100 section The impalpable powder 1.0 section of talc, As a modifier, the styrene maleic anhydride copolymer (the ARCO Chemical make, die Larc 232) (this is hereafter called styrene maleic anhydride copolymer (1)) was mixed by 5 *****, and this was mixed with the tumbler.

[0057] This mixture was supplied to the hopper of a single screw extruder (the aperture of 65mm, ratio of length to diameter 30), melting kneading was carried out within the extruder, and butane was pressed fit in this kneading object as a foaming agent from the middle of an extruder barrel. Circular metal mold was attached at the tip of an extruder, the slit with a diameter of 80mm in a circle was prepared in metal mold, and slit width was set to 0.4mm.

[0058] Made polyamide system resin into the shape of a cylinder from metal mold, having used resin temperature at the time of extrusion as 265 degrees C, extruded in atmospheric air, subsequently it was made to go on along with a cylindrical mandrel (aperture of 205mm, die length of 400mm), and cylindrical foam was cut and opened in accordance with shaft orientations at the point, and it was made the sheet and rolled round. The mandrel was made to circulate through cooling water in that case.

[0059] 0.38 g/cm³ and thickness are 23%, and, as for the consistency of the obtained foam, admitted being a good foaming sheet, as for 1mm and the rate of an open cell.

[0060] In this way, the melting property of the obtained foaming sheet was measured as follows. The foaming sheet was first inserted between the hot platens heated by 30-degree C high 250 degrees C from the melting point (220 degrees C) of nylon 6, heating pressurization was carried out for 3 minutes in the ambient atmosphere, and the foaming agent and air which are included in the foaming sheet were removed. In this way, after obtaining the non-foaming sheet and carrying out cooling solidification of this, this was ground finely and the vacuum drying was carried out at 110 degrees C for 3 hours. In this way, the melt viscosity of the resin by which reforming was carried out according to the approach which indicated the obtained sample previously, a die swell ratio, and melting tension were measured.

[0061] The melt viscosity of the reforming resin in temperature only with 30 degrees C higher than the melting point of 220 degrees C of the nylon 6 of a basis was 2265poise, the die swell ratio was 1.84 and melting tension was 6.9g.

[0062] Moreover, the moldability of the foaming sheet at the time of extrusion was evaluated in accordance with the following criteria.

Foaming sheet moldability O stability of is done and sheet-izing is possible. Moreover, adjustment of the thickness of foam or a basis weight can be performed easily.

Balun is unstable in a sheet hanging down a little with a foaming sheet moldability ** self-weight.

Foaming sheet moldability By the time it starts x mandrel, a sheet can be torn, or it cannot split, and cannot develop in the shape of a sheet. Or since tension is small, it hangs down with a self-weight and cannot develop in the shape of a sheet.

[0063] Moreover, the moldability at the time of reheating the obtained foaming sheet and carrying out secondary elaboration was evaluated in accordance with the following criteria.

Secondary sheet heating moldability The width of face of O process condition is wide, and there is also little drawdown. Moreover, it excels also in deep drawability.

The width of face of secondary sheet heating moldability ** drawdown, those with **, and a process condition is a little narrow.

Secondary sheet heating moldability x drawdown is large and the width of face of a process condition is narrow. Moreover, shaping elongation is bad and a deep-drawing part is torn.

[0064] The sheet moldability of the foaming sheet obtained in the example 1 was O, and the secondary sheet heating moldability was also O. It becomes as it was shown in Table 1, when the terms and conditions in an example 1 and the obtained result were summarized.

[0065]

[Examples 2-17] In this example, use the same thing as having used in the example 1 as polyamide system resin, or or use another nylon 6 (the Unitika, Ltd. make, A1030BRT) (this is hereafter called nylon 6 (2)), or or use still more nearly another nylon 6 (the Unitika, Ltd. make, M1040) (this is hereafter called nylon 6 (3)), or Nylon 66 (the Unitika, Ltd. make, A142) (this is hereafter called Nylon 66) of further others is used. Also as a modifier Used the same thing as having used in the example 1, another styrene maleic anhydride copolymer (2), and (the Elf Atochem make and SMA1000P) were used, and another polycarbonate resin (Idemitsu petrochemical company make, TAFURON A2500) was used.

[0066] Except it, the foaming sheet was obtained completely like the example 1, and the melting property of the foaming sheet was measured. The combination in that case, a melting property, etc. are shown in Table 1 - 3.

[0067]

[The examples 1-9 of a comparison] Although this example of a comparison was carried out like examples 1-17, a modifier was not simply used and it reduced that amount used exceptionally.

[0068] The melting property etc. was collectively indicated to be combination in that case to Table 1 thru/or 3.

[0069]

[Examples 18-26, the examples 10-18 of a comparison] It mixed with the tumbler, at Nylon shown in Tables 4-5, and the class and the rate of a compounding ratio of a modifier, this mixture was supplied to the hopper of a single screw extruder (the aperture of 40mm, ratio of length to diameter32), melting mixing was carried out, from the phi5mm nozzle metal mold for pellet creation, melt was extruded in the shape of a string, through cooling of the inside of a tank was carried out, the extrusion object was cut in the pelletizer, and the pellet was obtained. 110 degrees C, after carrying out the vacuum drying of the obtained pellet for 4 hours, melting property measurement was presented with it. The melting property measurement result was shown in Tables 4-5.

[0070] Next, after absorbing moisture and drying the obtained pellet, it mixed with the tumbler with the talc 1.0 section, and this mixture was supplied to the hopper of a single screw extruder (the aperture of 65mm, ratio of length to diameter30), melting mixing was carried out, and butane (foaming agent) was

pressed fit in this melting mixture from the middle of an extruder. Metal mold used the circular metal mold of the diameter of 80mm, and 0.40mm of annular outlet gaps. And it took over extruding a tube-like object in atmospheric air, and making melting mixture foam from a metal mold outlet, and fabricated in the cylindrical mandrel (aperture of 205mm, die length of 400mm) in the shape of a cylinder, a part of the cylindrical foam was cut open, and it rolled round as the shape of a sheet. The cylindrical shape mandrel was made to circulate through cooling water in that case.

[0071] The consistency of the obtained foam, thickness, and the rate of an open cell were shown in Tables 4-5.

[0072]

[Examples 27-30, the examples 19-20 of a comparison] It is Nylon shown in Table 6, and the class and the rate of a compounding ratio of a modifier, and the talc 1.0 section was mixed with the tumbler as a cellular nucleus regulator, this mixture was supplied to the hopper of a single screw extruder (the aperture of 65mm, ratio of length to diameter30), melting mixing was carried out, and butane (foaming agent) was pressed fit in this melting mixture from the middle of an extruder. Metal mold used T dice of width of face of 600mm, and 0.8mm of outlet gaps. And extruding a plate in atmospheric air and making melting resin foam from metal mold, the gap of the phi50mm drive cooling roller of the vertical (about 5mm) pair close to T dice was passed, and it fabricated to tabular. The cooling roller was made to circulate through cooling water in that case. Moreover, the gap of a cooling roller was set to 15mm.

[0073] The consistency of the obtained tabular foam, thickness, and the rate of an open cell were shown in Table 6.

[0074] In addition, the following criteria estimated the moldability of tabular foam.

Moldability of tabular foam O appearance is good and shaping of the tabular foam which is excellent in surface smooth nature is possible.

Although moldability ** shaping of tabular foam is possible, it is a little unstable. moldability of tabular foam corrugated ** of the shape of x shaping impossible or a wave -- it does not carry out. moreover, the high twice of foam ---izing is difficult and a big cavity is made in the interior of foam.

[0075]

[Table 1]

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
樹脂名	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (2)						
添加剤(架橋剤)種類	スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)										
添加部数	5	10	15	在し	2.5	5	7.5	0.5	1	0.5	1
溶融粘度 (poise)	2,265	3,950	8,350	220	6,160	11,440	13,480	4,430	6,370	7,360	15,070
ダイスウェル比	1.84	1.91	1.75	1.03	1.53	1.63	1.99	1.55	1.71	1.41	1.84
溶融張力 (g)	6.9	24.4	41.8	0.3	6.8	61.2	50.3	2.4	10.9	2.1	22.1
押出樹脂温度 (°C)	265	270	270	235	270	280	280	270	280	265	270
発泡体密度 (g/cm ³)	0.38	0.28	0.25	—	0.39	0.2	0.18	0.33	0.28	0.45	0.3
連続気泡率 (%)	23	20	17	—	20	14	13	25	13	21	18
シート成形性	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○
シート2次加熱成形性	○	○	○	—	○	○	○	○	○	○	○

[0076]
[Table 2]

		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例7	比較例8
樹脂名	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (3)						
添加剤(架橋剤)	種類	スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)										
	添加部数	なし										
消融粘度	(poise)	3,430	4,380	—	2,980	5,080	8,350	10,490	13,860	13,200	6,370	4,400
ダイスウェル比		1.31	1.33	—	1.24	1.3	1.44	1.49	1.93	1.72	1.28	1.41
消融強力	(g)	0.5	0.9	—	0.3	0.5	0.9	19.5	89.3	24	2	1.7
押出樹脂温度	(°C)	235	245	300以上	240	235	270	280	285	250	250	245
発泡体密度	(g/cm ³)	—	0.81	—	0.79	0.75	0.32	0.25	0.19	0.26	—	0.88
貫通	(mm)	—	1	—	1	1	1	1	1	1	—	1
連続気泡率	(%)	—	68	—	59	48	12	18	17	20	—	52
シート成形性	×	△	×	シート自重 で垂れ下 がる、 バルーン 不安定	△	押出圧力 高く 押出不能 ブル状の ブツ発生	△	シート自重 で垂れ下 がる、 バルーン 不安定	○	○	○	○
張力なく シート展開 できず	—											
シート2次加熱成形性	—											

[0077]
[Table 3]

		実施例15	実施例16	実施例17	比較例9
樹脂名		ナイロン 66	ナイロン 66	ナイロン 66	ナイロン 66
添加剤(架橋剤)	種類	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	
		添加部数 2.5	5	1.5	なし
溶融粘度 (poise)		4,400	5,030	5,070	4,180
ダイスウェル比		1.4	1.45	2.15	1.39
溶融張力 (g)		2.8	6.3	50	1.2
押出樹脂温度 (°C)		285	290	290	270
発泡体密度 (g/cm³)		0.37	0.31	0.23	—
厚み (mm)		1.5	1.5	1	—
連続気泡率 (%)		21	15	16	—
シート成形性		○	○	○	× 張力なく シート展開 できず
シート2次加熱成形性		○	○	○	—

[0078]
 [Table 4]

	実施例18 比較例10	実施例19 比較例20	実施例21 比較例11	実施例12 比較例13	実施例14 比較例15
樹脂名	ナイロン6 (1)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)
添加剤(架橋剤)	種類 スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	種類 スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	種類 スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	種類 スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)	種類 スチレン 一無水マ レイン酸 共重合体 (1)
添加部数	10	なし	5	1	なし
溶融粘度 (poise)	4,350	220	12,580	6,300	15,070
ダイスウェル比	1.93	1.02	1.62	1.7	1.82
溶融張力 (g)	25.6	0.3	62.5	10.5	20.5
押出樹脂温度 (°C)	270	235	280	270	235
発泡体密度 (g/cm ³)	0.29	—	0.21	0.26	0.3
厚み (mm)	1.5	—	1.5	1	—
還流気泡率 (%)	14	—	12	12	14
シート成形性	○	×	○	○	×
シート2次加熱成形性	○	—	○	○	—

[0079]
[Table 5]

		実施例22	実施例23	実施例24	比較例16	比較例17	実施例25	実施例26	比較例18
樹脂名	添加剤(架橋剤)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン6 (3)	ナイロン 66	ナイロン 66	ナイロン 66
種類	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	スチレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	ポリカーボ ネート	2.5	0.75	0.5	なし	0.4	5
添加部数									なし
溶融粘度 (poise)	10.560	13.680	13.300	6.330	4.400	5.070	5.130	3.960	
ダイスウェル比	1.52	1.93	1.73	1.29	1.41	1.46	2.06	1.36	
溶融強力 (g)	20.3	89.5	22	2	1.6	6.6	58	1.3	
押出溶脂温度 (°C)	280	285	250	250	245	290	290	270	
発泡体密度 (g/cm ³)	0.25	0.21	0.25	—	0.88	0.32	0.22	—	
厚み (mm)	1.5	2	1	—	1	1.5	1	—	
連続気泡率 (%)	19	16	16	—	60	16	15	—	
シート成形性	○	○	○	×	△ シート自重 で垂れ下 がる バルーン 不安定	○	○	×	張力なく シート展開 できず ドローダウ ン大のため 成形条件 複雑
シート2次加熱	○	○	○	○	—	×	○	○	—

[0080]
[Table 6]

		実施例27	実施例28	実施例29	比較例19	比較例20	実施例30	
樹脂名		ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン6 (2)	ナイロン 66	
添加剤(架橋剤)	種類	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	ポリカーボ ネート		ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (1)	ステレン -無水マ レイン酸 共重合体 (2)	
		添加部数	5	1.3	1.2	なし	0.4	
溶融粘度 (poise)		11,030	13,500	18,760	3,300	4,350	5,070	
ダイスウェル比		1.66	1.98	1.93	1.29	1.32	2.05	
溶融張力 (g)		59.3	63.2	45.2	0.5	0.9	48.8	
押出樹脂温度 (°C)		280	285	285	235	245	290	
発泡体密度 (g/cm³)		0.15	0.12	0.2	0.88	0.75	0.14	
厚み (mm)		4	6	6	2	2.2	5	
連続気泡率 (%)		8	7	10	85	55	12	
成形性		○	○	○	×	△	○	
					倍率上げ られず、外 観も不良 (気泡が粗 い)	コルゲート 消えず、 表面平滑 性が悪い		

[Translation done.]